熊本大学学術リポジトリ

Kumamoto University Repository System

Title	偏光ゼーマン原子吸光光度計のオートサンプラーの改良について
Author(s)	飯田，仁
Citation	
Issue date	2011-03-17
Type	Presentation
URL	http://hdl.handle.net/2298/23421
Right	

Kumamoto University

偏光ゼーマン原子吸光光度計のオートサンプラーの改良について

飯田 仁

徳島大学大学院ヘルスバイオサイエンス研究部 薬学系 中央機器室

1. はじめに

筆者の所属している中央機器室には日立ハイテクノロジーズ社製の Z-5710 型偏光ゼーマン原子吸光光度計が設置され、大学内で共同利用されている。この装置のオートサンプラーのノズルが頻繁に折れ曲がって使用できなくなり交換を実施していた。

あるとき、代理店主催のメーカーによるセミナーへの参加の機会を得た。このセミナーでは分析方法のワンポイントなど興味深い内容を聴講・修得することができ、さらに偏光ゼーマン原子吸光光度計の新機種についての説明もあった。この新機種は従来機種との変更点として「(前略) オートサンプラーのノズルを PEEK 樹脂製に変更し長寿命化を実現。しかし、従来の機種とは新しいノズルの互換性は無い。(後略)」などの説明があった。前述のとおりノズルは交換が頻発しているため、メーカーが“PEEK 樹脂に変更し長寿命化が実現でき、かつ従来機には互換性がない”となれば自分達で作成する以外に入手方法がないと考えた結果、従来機種である Z-5710 型偏光ゼーマン原子吸光光度計のオートサンプラーのノズル部分を改良し、良好な運用実績を得ることができたので報告する。

2. 装置概要

Z-5710 偏光ゼーマン原子吸光光度計はゼーマン効果を利用した分光測定装置の一種で、光源、サンプルを蒸気(原子)化および静磁場を与えるゼーマン原子化炉、測定光の波長を選択する分光器、磁場と平行／垂直な変更線分に分離する偏光子とビームセレクタ、検出器および、サンプルを自動的に変更・導入するオートサンプラーから構成される。光源には測定対象の元素に対応したホローカソードランプを使用する（元素ごとに異なる)。もちろん装置の制御や結果の解析などの操作はパソコン上にて行う。

測定原理を簡単に示すと、試料（サンプル）の原子に磁界が加えられると、ゼーマン効果により

（1）磁場に平行な偏光成分（P//）の光は、原子により吸収される

（2）磁場に垂直な偏光成分（P⊥）の光は、原子によりわずかにしか吸収されない

一方、分子や粒子などのバックグラウンド成分は、磁界が加えられても上記のような現象を起こさない。従って、バックグラウンド成分に対しては 2 つの光線 P//、P⊥は同じ吸収を受ける。これらの 2 つの信号 P//と P⊥を引き算すれば、バックグラウンドによる吸収が打ち消され、所望する原子吸収だけの値が得られる（取扱説明書より抜粋)。

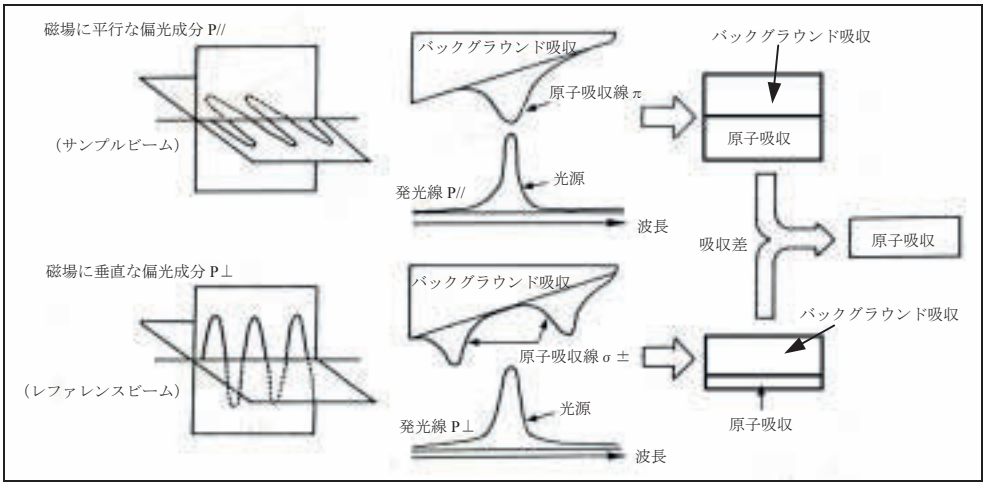

図 1 偏光ゼーマン原子吸光法の原理図（取扱説明書から抜粋）

3. オートサンプラーの動作

Z-5710 型偏光ゼーマン原子吸光光度計のオートサンプラーは、サンプルを並べるサンプルホルダー（最大 60 個）と、サンプルホルダーから原子化炉のキュベットへサンプルを移動用させるアームと、サンプルを吸引するシリンジと、アームの先端とシリンジに固定されたサンプルを保持するチューブ（ノズル）から構成される。

通常アームの固定位置はサンプルリンスホルダーといわれるチューブ洗浄位置にある。指定の位置にサンプルホルダーが回転しサンプルカップを移動する。アームが上昇し上方から見て反時計回りに回転しチューブがサンプルカップの上にくるように移動する。アームが下降しサンプルカップ内にチューブの先端を挿入する。シリンジが指定された量のサンプルを吸引する（約 20μL）。このときサンプルはチューブ内に一時的に保持される。再度アームが上昇し、時計回りにアームが回転しチューブが原子化炉のキュベット上に移動する。アームが下降しチューブの先端（ノズル）をキュベットの穴(約 1.8mm)に挿入する。シリンジが先ほど吸引したサンプルをキュベット内に導入する。アームが上昇し半時計方向に回転しサンプルリンスホルダー上部に移動後、下降してチューブ先端をサンプルリンスホルダーに挿入する。このときサンプルリンスホルダー内でチューブの先端が洗浄される。以降上記の動作がサンプル数に応じて繰り返される。

測定前には、測定条件等を設定した後、実際にサンプルアームを手動操作によりキュベット上に停止させて、測定時にサンプルをキュベット内に確実に導入できるように、キュベット穴とノズルの位置関係を必ず微調整する。この調整で問題が無ければ実際の測定を開始する。ノズル周辺の写真を図２に示す。

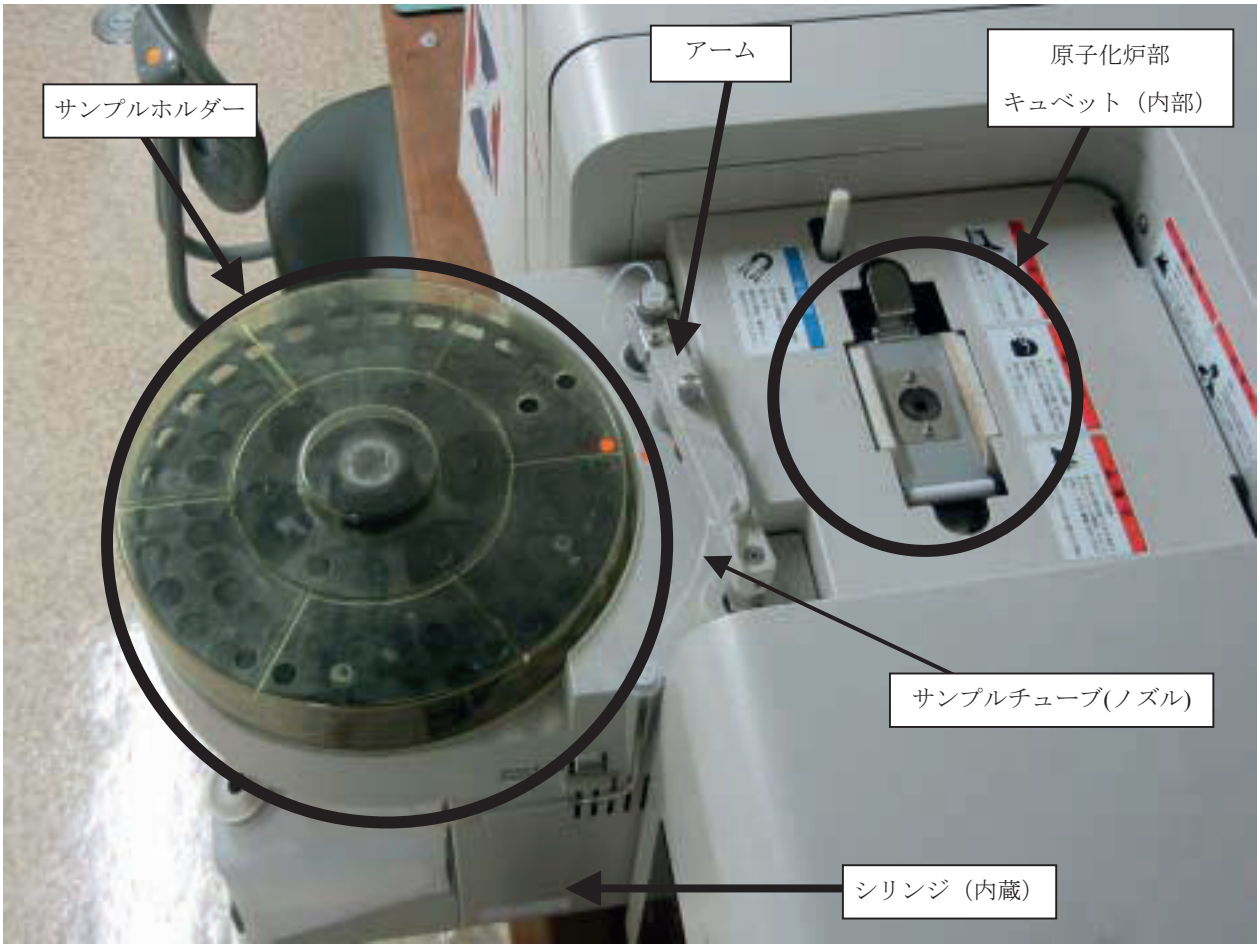

図２ 従来のオートサンプラー周辺写真

4. 従来のノズルについて

所有している機種の交換ノズル（セット）は図３の構造になっている（取扱説明書より）。ノズルの先端はサンプルチューブの末端であり、チューブは直径 1.3mm のテフロン製で、柔軟性に富んでいる。ノズルが折れ曲がり使用できなくなると､「ラジオペンチで引き出して先端部分をカッターで切断することで使用可能」と取扱説明書には書かれているが、実際に引き出して加工する修正を行っても短時間でまた折れ曲がってしまう。測定者（主に学生）は測定の途中でノズルが折れ曲がり測定が停止することを恐れ、修正するよりも新品のノズルとの交換を要望し、管理側としても理解できるため、それに応じて予備のノズルと交換していた。

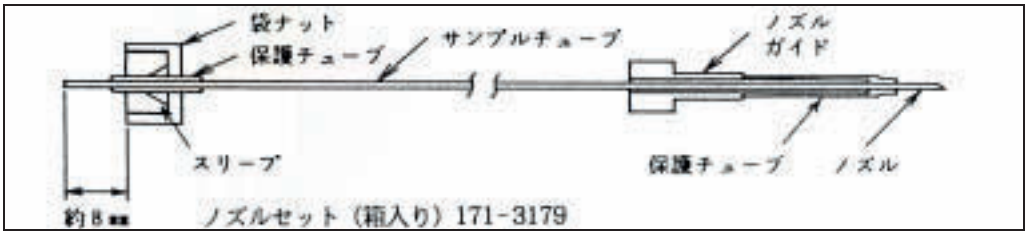

図３ 従来のノズル部品

ここでノズルの折れ曲がりの原因だが、

（１）測定者のノズル位置設定不良

（２）チューブの変形により、測定開始後少しずつ変形し、測定中に原子化炉のキュベット穴に接触

が考えられる。実際に（１）の設定不良は少なく、測定中の変形によるキュベット穴との接触が多い。測定途中でノズルが折れ曲がっているため測定ができていないばかりか、サンプルが原子化炉周辺に付着しているので、ノズル交換と併せて原子化炉付近の清掃も測定再開前に必要になる。前述のようにノズルはテフロンチューブであり、柔軟性が富むため温度変化などにより変形し、キュベット穴に少しでも接触すると変形量が拡大し、最終的には折れ曲がると考えられる。

5. ノズルの変更点

メーカーは新機種のノズルに PEEK 樹脂を採用したという情報を得ているので、目標として“PEEK 樹脂製のノズルに変更すること”とし変更方法を検討した。しかし、費用的にメーカーの新しいノズルを取り寄せることができないため、ノズルセット全体を外径寸法の近い液体クロマトグラフィー（HPLC）で使用する PEEK チューブ（直径 1/16 インチ）に交換できないか検討した。この PEEK チューブは従来のテフロンチューブと比較すると柔軟性にやや劣るが、“コシ”があり先端部分が容易に変形し難い特徴があるため、このチューブに変更した場合キュベット穴に接触しても変形せず、最終的に折れ曲がることは無いのではと考えた。

図３のノズルセットの中からナットとスリーブを流用することで、本体との固定は容易に実現できた。しかし、アーム側が PEEK チューブでは細すぎて固定ができなかったため、ノズルガイドを加工し固定する事とした（図４）。ノズルガイドの先端部分を切断し、残りの太い部分の中心にφ1.8mm の穴を開け、PEEK チューブを接続した。ここで、加工後のノズルガイドと PEEK チューブの固定が PEEK チューブ用のフェラル（スリーブ）と図３のナットの組合せでは固定できなかった。そこで交換済みのもう一つのノズルセットからスリーブを流用し図３のナットとの組合せとすることで固定ができた（図５）。

図４ 従来のノズルガイド部

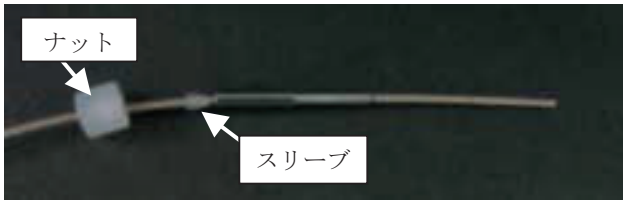

図５ 加工後のノズルガイド部

6. 結果の検証

ノズル全体を変更し、ノズルの取り付け高さを調整後サンプルに純水を使用して、オートサンプラーの動作試験を実施した。その際、サンプルカップにサンプルとして用意した純水の重量を測定しておき、測定終了後に再度サンプルの重量を測定することにより、サンプル採取量の検証を実施した。実際の検証では 1 回の測定で採取するサンプルの量を 20 μL として同じサンプルカップを対象に 10 回の測定を実施し、測定開始前のサンプルカップ重量と合計 200 μL 採取した後のサンプルカップ重量との差を測定した。結果は 202mg となり、理論上の純水 200 μL の質量 200mg に近いため採取量に関しては問題ないと判断した。

次に、実際の測定に使用して不具合などが発生しないか確認を実施した。実測定の結果特に問題が発生しなかったので、万一改良したノズルが原因で測定ができなくなることを考え、従来のノズルセットを測定装置近傍に設置しすぐに交換できる状態にしておき、PEEK チューブのノズルを使用することとした。現在もこの状態は継続中。図 6 に改良後のオートサンプラー周辺写真を示す。

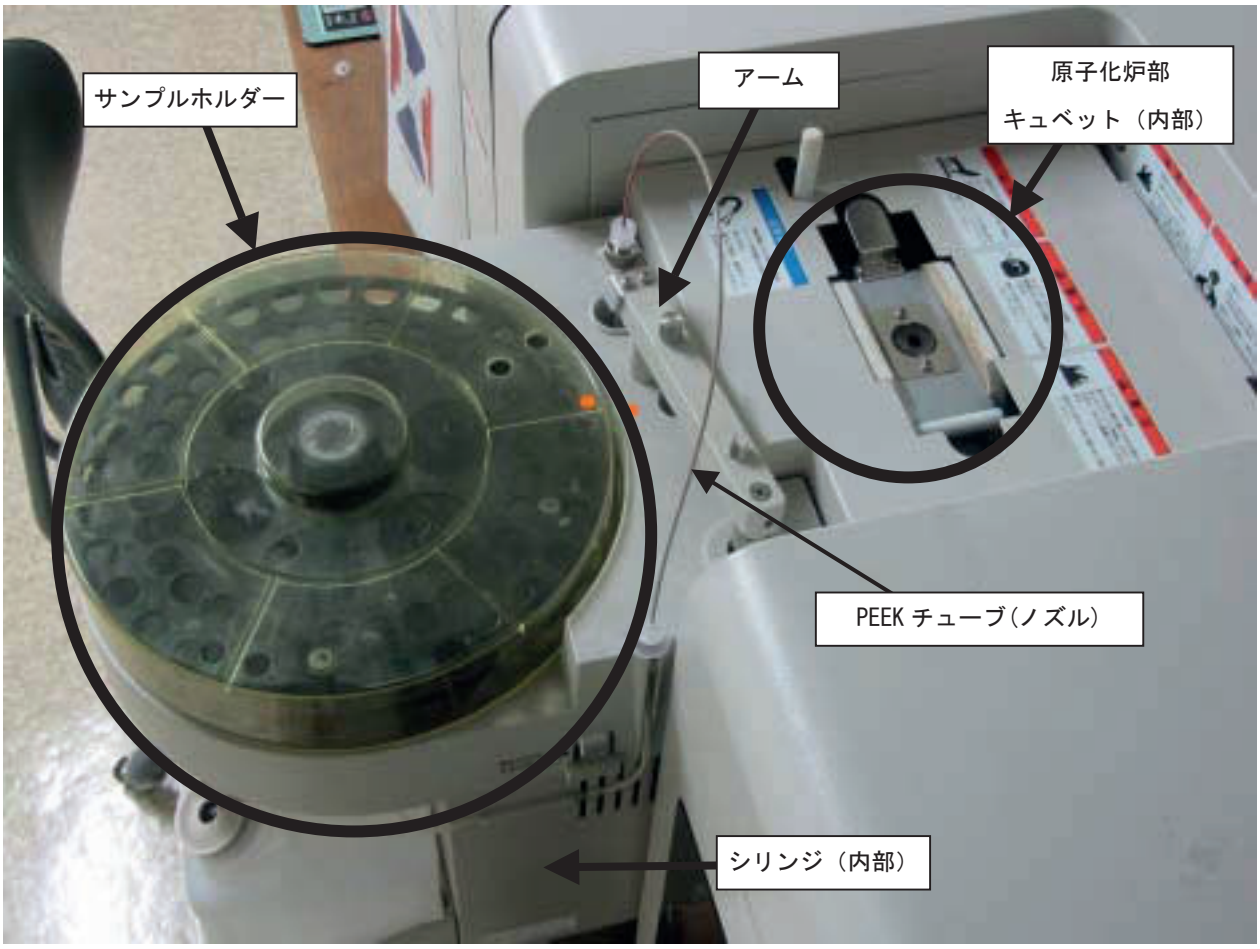

図６ 改良後のオートサンプラー周辺写真

7. まとめ

ノズルをテフロンチューブから PEEK チューブに変更することで、変形することも無くノズルの寿命が延びた。これはメーカーの変更実績により実施したことなので当然の結果であるといえる。ノズルの寿命が延びたため、ノズル部品の購入に必要となる経費（@6,804 円）が節約できたが、ノズルが原因となる測定途中で装置が停止するトラブルが解消された方が装置の利用者から見た効果としては大きかったと思う。個人的にではあるがメーカーも接触・変形の事実を認識して最新型の装置は、PEEK 樹脂のノズルに変更したのではないかと考えている。